

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-074679

(43)Date of publication of application : 16.04.1986

(51)Int.Cl.

B05D 5/06

B05D 1/36

(21)Application number : 59-196600

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1984

(72)Inventor : NEGI AKIRA

(54) FORMATION OF 3-LAYERED METALLIC COATED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a metallic coated film with high brightness and without any poor appearance by coating a thermosetting metallic basecoat paint on a material to be coated, coating two layers of clear paints each having different performance thereon, and then baking the paints.

CONSTITUTION: A thermosetting metallic basecoat paint contg. metallic powder of Al, etc. and/or foliated mica is coated on a material to be coated, and a clear paint D contg. a thermosetting acrylic resin having 0W50° C glass transition point, 11,000W40,000 number average mol.wt., 30W100 hydroxyl values, 5W20 acid values and an amino resin is coated thereon. A clear paint contg. a thermosetting acrylic resin, having 2,000W10,000 number average mol.wt. and wherein the sum of the hydroxyl value and acid value is 0.9W2.0 times the sum of the hydroxyl value and acid value of said resin D, and an amino resin is further coated thereon, and then the paints are baked to cure the coated film. Consequently, a metallic coated film having high brightness and without any poor appearance can be formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-74679

⑤ Int. Cl.

B 05 D 5/06
1/36

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7048-4F
7048-4F

③ 公開 昭和61年(1986)4月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④ 発明の名称 三層メタリック塗膜の形成方法

② 特 願 昭59-196600

② 出 願 昭59(1984)9月21日

⑦ 発 明 者 祢 宜 章 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社
東京事業所内

① 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

④ 代 理 人 弁理士 井坂 實夫

明 細 書

1 発明の名称

三層メタリック塗膜の形成方法

2 特許請求の範囲

- (1) 第1工程として金属粉または／および箔状質母を含有する熱硬化性メタリックベースコート塗料を被塗物上に塗布したのち、第2工程として前記のメタリックベースコート塗膜上に第2層としてガラス転移点が0～50℃、数平均分子量が1,100.0～40,000、水酸基価が30～100、酸価が5～20の熱硬化性アクリル樹脂(1)とアミノ樹脂を含有するクリアー塗料(A)を塗布し、更に第3工程として前記の第2層の上に数平均分子量が2,000～10,000で、水酸基価と酸価の和が第2層に使用した熱硬化性アクリル樹脂(1)の水酸基価と酸価の和の0.9～2.0倍である熱硬化性アクリル樹脂(2)とアミノ樹脂を含有するクリアー塗料(B)を塗布したのち、最終工程として焼付をして塗膜を硬化せし

めることを特徴とする三層メタリック塗膜の形成方法。

- (2) 熱硬化性メタリックベースコート塗料が平均25μm以上の箔状顔料を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、たとえば自動車の車体の上塗りのようなメタリック塗装に関するものである。したがって本発明は、自動車製造業において有用なものである。

従来の技術

自動車の車体などの上塗り方法として、2コート1ベーク(2c1b)方式、3コート2ベーク(3c2b)方式および4コート2ベーク(4c2b)方式が知られている。

2c1b方式のメタリック塗装では、メタリックベース塗料中に平均粒径が25μm以上のアルミニウム粉が含有されると、アルミニウム粉の突起が塗膜の上に出るためにチカチカの現象を発生

するから、好ましくない。

3c2b方式の塗装方法では、焼付炉を2回通す必要があるから工数が多大となって不経済である。さらに特開昭57-105266号公報「塗膜の仕上げ方法」に記載されている方法では、同公報が示すような水酸基価と酸価の差を有するアクリル樹脂を含有するクリアー塗料を2種必要とするが、この方法を用いても、完成塗膜の上にリコートしたり、2トーン仕様で他のソリッドカラー、メタリックベースコート／クリアー塗料を塗ると、水酸基価と酸価の和が低いため密着不良を生じることがあり、さらにウインドシーラント、モール接着剤等、最終工程後に塗布される材料の密着が得られない場合がある。

4c2b方式では、上記の密着不良の問題はなくなるものの、2c1b後に2層のクリアー塗料をかけることになり、すなわちクリアー塗料だけで3層も塗布することになる。クリアー層も厚膜（最低 $25\mu\text{m} + 20\mu\text{m} + 25\mu\text{m} = 70\mu\text{m}$ ）を何回も焼付けると黄変し、ベースコートの

3

上に数平均分子量が $2,000 \sim 10,000$ で、水酸基価と酸価の和が第2層にもちいたアクリル樹脂(1)の水酸基価と酸価の和の $0.9 \sim 2.0$ 倍である熱硬化性アクリル樹脂（これをアクリル樹脂(2)という。）とアミノ樹脂を含有するクリアー塗料（これをクリアー塗料(B)という。）を塗布したのち、最終工程として焼付けをして塗膜を硬化させることからなる3コート1ベークメタリック塗膜の形成方法である。

以下に本発明方法の細目について詳説する。

(下 塗 り)

本発明の方法によって自動車の車体を塗装する場合においては、被塗物の皮膜化成／電着塗装／中塗塗装の工程までは従来どおりの方法で実施することができる。

(メタリックベースコート塗料)

メタリックベースコート塗料は、アミノ樹脂を架橋剤として用いた通常のアクリル樹脂がビヒクルとして用いられる。

メタリック調顔料としては通常のものを使用で

色をそのまま出すことが不可能となる。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、平均粒径が $25\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム粉あるいは箔状顔料を配合したメタリックベース塗料を使用して、チカチカ現象を発生しないメタリック塗膜を与える塗装方法を提供しようとするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、第1工程として金属粉または／および箔状雲母（以下メタリック調顔料と略称する。）を含有する熱硬化性メタリックベースコート塗料を被塗物上に塗布し、次に第2工程として、前記のメタリックベースコート塗膜上に第2層としてガラス転移点(Tg)が $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $11,000 \sim 40,000$ 、水酸基価が $30 \sim 100$ 、酸価が $5 \sim 20$ の熱硬化性アクリル樹脂（これをアクリル樹脂(1)という。）とアミノ樹脂を含有するクリアー塗料（これをクリアー塗料(A)という。）を塗布し、更に第3工程として、前記の第2層の

4

きるだけでなく、多様化するユーザーニーズの中で高輝感のあるものが特に好ましく、たとえば東洋アルミのミラグロー1000、アルペースト52-509等の高輝度アルミニウムペースト、あるいは雲母をチタンコーティングしたメルク社のイリオジン140シマーパール等のパールマイカを配合した塗料などを使用できる。

(クリアー塗料(A))

クリアーコートの第1層（クリアー塗料(A)）には、アミノ樹脂を架橋剤としたアクリル樹脂(1)がビヒクルとして用いられる。

アクリル樹脂(1)の数平均分子量は $11,000 \sim 40,000$ が好ましい。数平均分子量が $11,000$ 未満であると、クリアー塗料(A)の樹脂組成が第3層のクリアー塗料(B)の樹脂組成に近くなり相溶性が増大するため、第3層のクリアー塗料(B)を厚く塗ることと同じになり、メタリックベースコート塗料の中の粗大アルミニウムにもとづくチカチカをかくす効果にとぼしく、また、アクリル樹脂(1)の数平均分

子量が40,000を越えると、この第2層のクリアー塗料(A)の肌が悪くなり、第3層のクリアー塗料(B)を塗装した後もこの肌の影響が出る。

アクリル樹脂(1)のガラス転移点T_gは0~50℃が良く、0℃未満ではメタリックベース塗料と第2層のクリアー塗料(A)がなじみすぎてメタルムラを生じ、アクリル樹脂(1)のガラス転移点T_gが50℃を超えるとレベリングが悪くなって好ましくない。

(クリアー塗料(B))

第3層となるクリアー塗料(B)は、やはりアミノ樹脂を架橋剤として用いたアクリル樹脂(2)をビヒクルとして用いるが、アクリル樹脂(2)の数平均分子量は2,000~10,000が好ましく、数平均分子量が2,000未満であると耐候性が悪く、10,000を超えると外観が悪いので好ましくない。

このクリアー第2層のクリアー塗料(B)の水酸基価と酸価の和は、クリアー第1層のクリアー

塗料(A)の水酸基価と酸価の和の0.9~2.0倍であることが必要である。その理由は、クリアー第1層の水酸基価と酸価の和とクリアー第2層の水酸基価と酸価の和の関係が、3c1bの塗膜の各層間の密着性に重大な影響を及ぼすからである。水酸基価と酸価の値は、そのクリアー層の反応速度とかなり直線的な関係をもっており、クリアー第1層の反応速度がクリアー第2層の反応速度よりも極端に小さい場合には、オーバーベークされたときにこのクリアー層間の反応性の違いによって、焼付時に内部応力を生じ、層間の密着不良をおこす。従って0.9倍~2.0倍が必要となってくる。2.0倍以上ではクリアー塗料(A)とクリアー塗料(B)の間で剥離が発生しやすくなる。0.9倍未満ではクリアー塗料(B)を焼付けた後に、補修等のためにメタリックベースコート塗料等をもう一度塗り重ねると、クリアー塗料(B)とメタリックベースコート塗料の密着力が低いことから、クリアー塗料(B)をオーバーベークしたようなケースで密着しない

7

ことがある。

クリアー塗料(A)とクリアー塗料(B)には、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、レベリング剤、透明性顔料などを適宜に配合できる。

(塗装方法)

本発明方法を実施するには、メタリックベースコート塗料を塗布する際にはエアースプレーが最適であるが、静電塗装等も可能である。クリアー塗料を塗布するにはミニベル等の静電塗装機が適している。

そして本発明では、メタリックベースコートと第1クリアー層および第2クリアー層をウェットオンウェット式に塗布し、3コート1ベーク方式で塗装することにより、優れた3層のメタリック塗膜を形成できる。

作 用

このようにベースコート塗料の樹脂とクリアー塗料の樹脂が異なる理由は、各クリアー層の機能が異なるからであり、第1クリアー層の機能はメタリック調顔料が表層へ突出することを防止する

8

ことであり、第2クリアー層の機能は良好な外観を保つことであるからである。

実 施 例

以下において実施例にもとずいて更に詳細に本発明を説明する。下記の実施例および比較例中に於いて、「部」は重量部を意味する。

実施例1~7および比較例1~4

(メタリックベースコート塗料の調整)

ダイヤナールHR-560〔三菱レーヨン(株)製、熱硬化性アクリル樹脂〕、ユーバン20SE〔三井東圧化学(株)製、ブチル化メラミン樹脂〕を固形分比70部/30部に配合し、平均粒径が20μm、25μmおよび30μmのアルミニウム粉の代表としてそれぞれアルベースト#8820YF、アルベーストミラグロー#600、アルベーストミラグロー#1000〔以上3種とも東洋アルミ(株)製のアルミニウムペーストである。〕を樹脂固形分100部に對しアルミニウム固形分18部混合した。

平均粒径28μmのマイカの代表としてイリオ

ジン140シマーパール(メルク社製、加工母)を樹脂固形分100部に対してマイカ固形分12部の割合で混合した。得られた混合物をシンナー[トルエン/酢酸n-ブチル/セロソルブアセテート/芳香族炭化水素系溶剤(ソルベッソー#150、エツソスタンダード社製)=50/25/10/15(重量比)]で稀釈し、フォードカップ#4で20℃、14秒になるように調整し、メタリックベースコート塗料とした。

(クリアー塗料(A)およびクリアー塗料(B)の調整)

溶液重合法により第1表に示す特性値を有するアクリル樹脂(1)を4種[すなわち(イ)、(ロ)、(ハ)および(ニ)]および第2表に示す特性値を有するアクリル樹脂(2)を4種[すなわち(ホ)、(ヘ)、(ト)および(チ)]を作成した。

第1表 アクリル樹脂(1)(その1)

	(イ)	(ロ)
ガラス 転移点(℃)	25	30
分子量	12000	25000
水酸基価と 酸価との和	65	65

11

第2表 アクリル樹脂(2)(その1)

	(ホ)	(ヘ)
分子量	6000	10000
水酸基価と 酸価との和	80	75

第2表 アクリル樹脂(2)(その2)

	(ト)	(チ)
分子量	7000	5500
水酸基価と 酸価との和	65	100

各アクリル樹脂とユーバン20SEを固形分比

13

	(ハ)	(ニ)
ガラス 転移点(℃)	20	45
分子量	18000	12000
水酸基価と 酸価との和	70	80

第1表 アクリル樹脂(1)(その2)

	(ハ)	(ニ)
ガラス 転移点(℃)	20	45
分子量	18000	12000
水酸基価と 酸価との和	70	80

12

が70部/30部になるように配合した。得られた混合物をシンナー[ソルベッソー#100/ソルベッソー#150=50/50(重量比)]で稀釈し、フォードカップ#4で20℃、25秒になるように調整し、クリアー塗料(A)を4種とクリアー塗料(B)を4種作成した。

(塗装の工法)

脱脂およびリン酸亜鉛化成処理を行なった軟鋼板に自動車用電着プライマーおよび中塗りサーフェーサーを塗って得た試験片を準備し、下記する塗装の工法により上塗りを塗装した。

2コート1ベーク工法(2c/1bと略す)

第3表の比較例1および2に示すアルミニウムを含むメタリックベースコート塗料を乾燥膜厚が15~20μmになるようにエアースプレーで塗布し、3分間セットし、ついで比較例1および2に示すクリアー塗料(B)を乾燥膜厚が25~35μmになるようにエアースプレーでウェットオンウェットで塗布し、10分間放置した後、電気熱風乾燥器で140℃×30分間焼付けた。こ

14

のようにして得られた塗膜の評価結果を第3表の比較例1および2に示す。

3 コート1ベーク工法 (3c/1bと略す)

第3表の実施例1～7に示すアルミニウムまたはファイカを含むメタリックベースコート塗料を、乾燥塗膜の厚さが15～20μmになるようにエアースプレーで塗布し、3分間セットし、実施例1～7に示すクリアー塗料(A)を乾燥塗膜の厚さが15～20μmになるようにエアースプレーでウェットオンウェットで塗布し、さらに3分間セットして実施例1～7に示すクリアー塗料(B)を乾燥塗膜の厚さが25～35μmになるようにエアースプレーでウェットオンウェットで塗布し、10分間放置した後、140℃×30分間焼付けた。このようにして得られた塗膜の評価結果を第3表の実施例1～7に示す。

4 コート2ベーク工法 (4c/2bと略す)

第3表の比較例3に示すアルミニウムを含むメタリックベースコート塗料を乾燥塗膜の厚さが15～20μmになるようにエアースプレーで塗

布し、3分間セットし、第3表の比較例3に示すクリアー塗料(B)またはクリアー塗料(A)を乾燥塗膜の厚さが25～35μmになるようにエアースプレーでウェットオンウェットで塗布し、10分間放置した後、140℃×30分間焼付けた。さらに約1時間室温に放置後、第3表の比較例3に示すクリアー塗料(A)を乾燥塗膜の厚さが15～20μmになるようにエアースプレーで塗布し、3分間セットして第3表の比較例3に示すクリアー塗料(B)を乾燥塗膜の厚さが25～35μmになるようにエアースプレーしてウェットオンウェットで塗布し、10分間放置した後140℃×30分間焼付けた。このようにして得られた塗膜の評価結果を第3表の比較例3に示す。

5 コート2ベーク工法 (3c/2bと略す)

第3表の比較例4に示すアルミニウムを含むメタリックベースコート塗料を乾燥塗膜の厚さが15～20μmになるようにエアースプレーで塗布し、3分間セットし、第3表の比較例4に示す

15

クリアー塗料(A)またはクリアー塗料(B)を乾燥塗膜の厚さが25～35μmになるようにエアースプレーでウェットオンウェットで塗布し、10分間セットした後140℃×30分間焼付けた。さらに約1時間室温に放置後、第3表の比較例4に示すクリアー塗料(B)を乾燥塗膜の厚さが25～35μmになるようにエアースプレーで塗布し、10分間セットした後140℃×30分間焼付けた。このようにして得られた塗膜の評価結果を第3表の比較例4に示す。

第3表 試験成績(1)

	実 施 例		
	1	2	3
工 法	3c/ 1b	3c/ 1b	3c/ 1b
顔料の平均			

17

16

粒径(μm)		25	25	30
アクリル樹脂	(1)	(イ)	(イ)	(イ)
	(2)	(ホ)	(ホ)	(ホ)
評 価 結 果	目視光沢度	○+	○	○
	P G D 値	0.9	0.9	0.9
	N P I G 値	76	73	70

第3表 試験成績(2)

	実 施 例	比 較 例	
		1	2
4			

18

第3表 試験成績(3)

		比 較 例		実 施 例 5
		3	4	
工 法		4 c / 2 b	3 c / 2 b	3 c / 1 b
顔 料 の 平 均 粒 径 (μ m)		3 0	3 0	3 0
ア ク リ ル 樹 脂 (1)		(イ)	(イ)	(イ)
ア ク リ ル 樹 脂 (2)		(ホ)	(ホ)	(ホ)
評	目 視 光 沢 度	○ -	○ -	○

19

20

評 価 結 果	PGD値	0.8	0.8	0.9
	NPIG値	65	68	72

第3表 試験成績(4)

工 法	実 施 例	
	6	7
顔料の平均 粒径(μm)	30	30
アクリル樹脂 (1)	(ハ)	(ニ)

21

アクリル樹脂			
(2)		(ト)	(チ)
評価結果	目視光沢度	○	○ +
	P G D 値	0 . 9	0 . 9
	N P I G 値	7 0	7 5

(注) 1. 実施例4以外の実施例および比較例においては、顔料としてアルミニウム粉末を使用した。

2. 目視光沢度とは、肉眼で見たツヤ感であって○+は非常に良好、○は良好、○-はやや良好、×は不良を要す。

3. PGD値とは、映像鮮明性の測定機(日本色彩研究所製)により、塗面の平滑性と光沢を同時に見た測定値であって数値の高いほど良い。

22

4. N P I G 値とは、写像鮮明度測定機
（日本ペイント株式会社製）により、試
料面に写った像の鮮明度を鏡面の鮮明度
100に対して表示した値で、高いほど
良い。

発明の効果

本発明によって3コート1ベーク方式で塗装し
たメタリック塗膜は、25 μ m以上の平均粒径の
アルミニウム粉を使用しても外観不良がないた
め、高光輝のメタリック設計ができる。したがっ
て他の従来 of 塗装方法と比較してすぐれたもので
ある。

出願人 日本ペイント株式会社
代理人 弁理士 井坂 實 夫